

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11086848  
PUBLICATION DATE : 30-03-99

APPLICATION DATE : 09-09-97  
APPLICATION NUMBER : 09243280

APPLICANT : NITTO DENKO CORP;

INVENTOR : NISHIYAMA SOJI;

INT.CL. : H01M 4/04 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : MANUFACTURE OF ELECTRODE MATERIAL, AND BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode material forming a porous layer having ion permeability, preventing the release of an active material, and facilitating its handling by applying a solution of an organic polymer on an electrode layer formed on a metal electrode base material, then substituting the solvent of the solution for coagulating the organic polymer.

SOLUTION: An electrode layer containing an electrode active material is formed on an electrode base material, made of a conductive metal such as copper. A solution dissolved with an organic polymer of polyolefin such as ultrahigh molecule PE in a first solvent, such as decalin and dispersed with inorganic fine powder as required is applied to the electrode layer by a T-die method. This paint film is brought into contact with a second solvent, such as methanol not dissolving the organic polymer and having compatibility with the first solvent. The first solvent is extracted into the second solvent to substitute the second solvent, and the organic polymer is coagulated and dried. A porous layer made of the organic polymer having a porosity of about 30-70% and the thickness of about 1-100  $\mu$ m and having high strength and ion permeability is formed.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 01 M	4/04	H 01 M
4/02		4/02
10/40		10/40

A  
B  
Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平9-243280	(71)出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日	平成9年(1997)9月9日	(72)発明者	山村 隆 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72)発明者	長井 陽三 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72)発明者	西山 総治 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(74)代理人	弁理士 牧野 逸郎

## (54)【発明の名称】電極材料の製造方法及び電池

## (57)【要約】

【課題】導電性金属からなる電極基材上に電極活物質を含む電極層を有し、その上にイオン導電性の大幅な低下のない有機重合体からなる多孔質層を形成して、電極基材からの活物質材料の脱離を防止し、その取扱いを容易にし、特に、電池製作時、電極間の内部短絡を抑えて、歩留りを向上させることができる電極材料の製造方法を提供する。

【解決手段】導電性金属からなる電極基材上に、電極活物質を含む電極層を形成し、次いで、有機重合体を第1の溶剤に溶解させてなる溶液を上記電極層の表面に塗布した後、上記有機重合体を溶解しないが、上記第1の溶剤と相溶性を有する第2の溶剤に接触させ、上記第1の溶剤を第2の溶剤中に抽出すると共に、第2の溶剤と置換することによって、上記有機重合体を凝固させ、乾燥させて、上記電極層の表面に上記有機重合体からなるイオン透過性を有する多孔質層を形成させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性金属からなる電極基材上に、電極活物質を含む電極層を形成し、次いで、有機重合体を第1の溶剤に溶解させてなる溶液を上記電極層の表面に塗布した後、上記有機重合体を溶解しないが、上記第1の溶剤と相溶性を有する第2の溶剤に接触させ、上記第1の溶剤を第2の溶剤中に抽出すると共に、第2の溶剤と置換することによって、上記有機重合体を凝固させ、乾燥させて、上記電極層の表面に上記有機重合体からなるイオン透過性を有する多孔質層を形成させることを特徴とする電極材料の製造方法。

【請求項2】有機重合体を第1の溶剤に溶解させると共に、無機微粉末を分散させてなる溶液を電極層の表面に塗布する請求項1に記載の電極材料の製造方法。

【請求項3】無機微粉末が電極活物質又は金属酸化物である請求項2に記載の電極材料の製造方法。

【請求項4】有機重合体がポリオレフィンである請求項1又は2に記載の電極材料の製造方法。

【請求項5】有機重合体が超高分子量ポリエチレンである請求項1又は2に記載の電極材料の製造方法。

【請求項6】導電性金属からなる電極基材上に、電極活物質を含む電極層を形成し、次いで、第1の有機重合体を第1の溶剤に溶解させてなる溶液を上記電極層の表面に塗布した後、上記第1の有機重合体を溶解しないが、上記第1の溶剤と相溶性を有する第2の溶剤に接触させ、上記第1の溶剤を第2の溶剤中に抽出すると共に、第2の溶剤と置換することによって、上記第1の有機重合体を凝固させ、乾燥させて、上記電極層の表面に上記第1の有機重合体からなるイオン透過性を有する第1の多孔質層を形成させ、次いで、この第1の多孔質層の上に第2の有機重合体からなる第2の多孔質層を形成することを特徴とする電極材料の製造方法。

【請求項7】第1の溶剤が水と相溶性を有する有機溶剤であり、第2の溶剤が水である請求項6に記載の電極材料の製造方法。

【請求項8】導電性金属からなる電極基材上に、電極活物質を含む電極層を形成し、次いで、第1の有機重合体を水と相溶性を有する有機溶剤に溶解させてなる溶液を上記電極層の表面に塗布した後、水蒸気に接触させ、直ちに、水中に浸漬して、上記有機溶剤を水中に抽出すると共に、水と置換することによって、上記第1の有機重合体を凝固させ、乾燥させて、上記電極層の表面に上記第1の有機重合体からなるイオン透過性を有する第1の多孔質層を形成させ、次いで、この第1の多孔質層の上に第2の有機重合体からなる第2の多孔質層を形成することを特徴とする電極材料の製造方法。

【請求項9】第1の多孔質層の上に融点90～140℃のポリオレフィン又はワックス類の分散液を塗布し、用いたポリオレフィン又はワックス類の融点よりも低い温度で乾燥して、上記ポリオレフィン又はワックス類から

なる第2の多孔質層を形成することを特徴とする請求項6又は8に記載の電極材料の製造方法。

【請求項10】第1の有機重合体が酢酸セルロース樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリメチルメタクリレート又はポリエステル樹脂である請求項6又は8に記載の電極材料の製造方法。

【請求項11】第1の有機重合体を溶剤に溶解させると共に、無機微粉末を分散させてなる溶液を電極層の表面に塗布する請求項6又は8に記載の電極材料の製造方法。

【請求項12】無機微粉末が電極活物質又は金属酸化物である請求項11に記載の電極材料の製造方法。

【請求項13】請求項1から12のいづれかに記載の方法にて得た電極材料を組み込んでなることを特徴とする電池。

【請求項14】電池がリチウム二次電池である請求項13に記載の電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性金属からなる電極基材の上に電極活物質を含む層からなる電極層を有し、更に、この電極層の上にイオン透過性の有機重合体からなる多孔質層を有する電極材料の製造方法と、そのようにして得られる電極材料を組み込んでなる電池、特に、リチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器のコードレス化等に対応して、電池として、軽量で、高起電力、高エネルギーを得ることができ、しかも、自己放電が少ないリチウム二次電池が注目を集めている。例えば、円筒形リチウムイオン二次電池が携帯電話やノートブック型パソコン用等に多量に製造されている。

【0003】リチウム二次電池においては、負極材料としては、金属リチウム、リチウムとアルミニウム等との合金、カーボンやグラファイト等のようなりチウムイオンを吸着し、又はインタークレーションによって貯蔵する能力を備えた有機材料が用いられている。正極材料としては、フッ化黒鉛、二酸化マンガン、酸化バナジウム、クロム酸銀等の金属酸化物や、二酸化チタン、硫化銅等のよう硫化物が用いられている。電解液としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレンカーボネート等の炭酸エステル、アーブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン等の有機溶媒にLiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>等を電解質として溶解した有機溶媒が用いられている。

【0004】このように、リチウム二次電池は、高起電力と高エネルギーを得ることができる反面、それだけに、外部短絡や誤使用等によって異常電流が流れた場合、電池温度が著しく上昇するので、従来、使用時にお

ける安全性の確保が重要な問題とされている。

【0005】そこで、このような問題を解決するためには、従来、例えば、特開昭60-23954号公報や特開平2-75151号公報に記載されているように、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンからなる多孔質のシートをセパレータとして用いることが知られている。

【0006】このように、ポリオレフィンからなる多孔質のシートをセパレータとして用いることによって、正常な通電時には正極と負極との間に位置して、両極の短絡を防止すると共に、両極間の電気抵抗を低く抑え、異常電流によって電池内部の温度が上昇した場合には、所定の温度で多孔質のシートを溶融させることによって、多孔質構造から無孔質構造に変化させて、電気抵抗を増大させ、これによって電池反応を遮断し、過度の温度上昇を防止して、安全を確保しようというものである。

【0007】同様に、特開平3-263758号公報には、樹脂粒子の水性又は油性の分散体をその樹脂粒子の成膜温度以下で塗布し、乾燥させたり、ポリエチレン樹脂のような樹脂の粒子を粉体のままで電極の表面に塗布し、加熱して、部分融着させる等の方法によって、電極の表面に上記樹脂の粒子からなる多孔質層を設けて、電池内部で短絡が生じて、電池温度が急激に上昇した場合に、上記多孔質層にこれを溶融させて、電流を遮断する所謂シャットダウン機能を有せしめて、安全性を確保することが記載されている。

【0008】しかし、この方法によれば、樹脂粒子相互の間や、また、樹脂粒子と電極表面との間の付着力の調節が困難であって、電極表面への樹脂層の付着を強くするために、乾燥や加熱温度を高めれば、樹脂層の多孔性が失なわれる虞がある。更に、この方法によれば、形成される多孔質樹脂層のイオン導電性の曲路率が高いため、イオン導電性が劣る欠点もある。

【0009】他方、電池製作時の歩留り低下の原因の一つとして、内部短絡が知られている。この内部短絡は、例えば、円筒形の電池の製造において、シート状の正極と負極とをセパレータを介しつつ、捲回機を用いて重ね合わせるに際して、電極基材の表面に塗布された活物質材料の一部が脱離し、これがセパレータを突き破って起こる現象である。この内部短絡は、電池の製造速度を高めるほど頻繁に起こる。

【0010】特に、金属を基材とした電極と有機高分子からなるセパレータを同時に捲回するときは、生産性を上げるために高速で捲回を行なうと、電極とセパレータの物性の相違から、セパレータに皺が入ったり、折れを生じたりして、同様に、電池製造の歩留まりを低下させる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の電池、特に、リチウム二次電池における上述したような問

題を解決するためになされたものであって、導電性金属からなる電極基材上に電極活物質を含む電極層を有し、その上にイオン導電性の大幅な低下のない有機重合体からなる多孔質層を形成して、電極基材からの活物質材料の脱離を防止し、その取扱いを容易にし、特に、電池製作時、電極間の内部短絡を抑えて、歩留りを向上させることができる電極材料の製造方法を提供することを目的とする。更に、本発明は、そのようにして得られた電極材料を組み込んでなる電池を提供することを目的とする。

【0012】

【問題を解決するための手段】本発明による電極材料の製造方法の第1は、導電性金属からなる電極基材上に、電極活物質を含む電極層を形成し、次いで、有機重合体を第1の溶剤に溶解させてなる溶液を上記電極層の表面に塗布した後、上記有機重合体を溶解しないが、上記第1の溶剤と相溶性を有する第2の溶剤に接触させ、上記第1の溶剤を第2の溶剤中に抽出すると共に、第2の溶剤と置換することによって、上記有機重合体を凝固させ、乾燥させて、上記電極層の表面に上記有機重合体からなるイオン透過性を有する多孔質層を形成させることを特徴とする。以下、この方法を本発明による第1の方法という。

【0013】本発明による電極材料の製造方法の第2は、導電性金属からなる電極基材上に、電極活物質を含む電極層を形成し、次いで、第1の有機重合体を第1の溶剤に溶解させてなる溶液を上記電極層の表面に塗布した後、上記第1の有機重合体を溶解しないが、上記第1の溶剤と相溶性を有する第2の溶剤に接触させ、上記第1の溶剤を第2の溶剤中に抽出すると共に、第2の溶剤と置換することによって、上記第1の有機重合体を凝固させ、乾燥させて、上記電極層の表面に上記第1の有機重合体からなるイオン透過性を有する第1の多孔質層を形成させ、次いで、この第1の多孔質層の上に第2の有機重合体からなる第2の多孔質層を形成することを特徴とする。以下、この方法を本発明による第2の方法という。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明においては、第1及び第2の方法のいずれにおいても、好ましくは、銅、アルミニウム等の導電性金属の箔を電極基材として用い、このような電極基材上に、電極活物質を含む電極層を形成した後、その上に有機重合体からなるイオン透過性を有する多孔質層を形成する。ここに、上記電極層は、適宜の接着樹脂を溶解させた樹脂溶液に電極活物質（正極活物質又は負極活物質）を分散させ、この分散液を電極基材上に塗布し、乾燥させることによって形成することができる。

【0015】本発明による電極材料をリチウム二次電池に用いる場合、電極の表面に形成する上記有機重合体か

らなるイオン透過性を有する多孔質層（以下、多孔質有機重合体層という。）は、非水系（有機系）電解液に膨潤したり、溶解しないことが必要である。前述したように、リチウム二次電池における非水電解液としては、前述したような炭酸エステル類が一般的に用いられている。

【0016】従って、このような非水系電解液に膨潤、溶解しない有機重合体としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等を含む種々のポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、ポリエチレンワックス類等を挙げることができる。これらのなかでは、特に、ポリオレフィンが好ましく用いられる。

【0017】本発明による第1の方法に従って、電極層の上にイオン透過性を有する多孔質有機重合体層を形成するには、上記有機重合体を第1の溶剤に溶解し、この溶液を前記電極層の表面に塗布した後、上記有機重合体を溶解しないが、上記第1の溶剤と相溶性を有する第2の溶剤中に浸漬することによって、上記第1の溶剤を第2の溶剤中に抽出すると共に、第2の溶剤と置換することによって、上記有機重合体を凝固させた後、乾燥すればよい。以下、この方法を湿式溶剤置換法ということがある。ここに、上記溶液を電極層上に塗布する手段は特に限定されず、Tダイ法、グラビアロール法、スプレー法等、適宜の手段が用いられるが、なかでも、厚み精度がすぐれる点から、Tダイ法が好ましい。

【0018】本発明によれば、通常、上記第1の溶剤としては、上記有機重合体を溶解するキシレン、デカリン、ノナン、デカン、流動パラフィン等が用いられ、第2の溶剤としては、これらの有機溶剤と相溶性を有するもの、好ましくは、メタノールが用いられる。

【0019】次に、本発明の第2の方法によれば、それ自体、前記非水系電解液に膨潤、溶解する有機重合体であっても、このような有機重合体からなる第1の多孔質層を電極層の上に形成した後、前記非水系電解液に膨潤、溶解しない有機重合体からなる第2の多孔質層を重ねて形成することによって、電極材料を得ることができる。

【0020】それ自体、前記非水系電解液に膨潤、溶解する第1の有機重合体としては、特に、限定されるものではないが、例えば、酢酸セルロース樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。他方、上記非水系電解液に膨潤、溶解しない第2の有機重合体としては、前述したポリエチレン、ホリプロピレン等のポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、ポリエチレンワックス類等を挙げることができる。

【0021】そこで、上記第1の多孔質層を電極層上に形成するには、上記第1の有機重合体を第1の溶剤に溶解し、この溶液を電極層の表面に塗布した後、上記第1の有機重合体を溶解しないが、上記第1の溶剤と相溶性を有する第2の溶剤に接触させ、上記第1の溶剤を第2の溶剤中に抽出すると共に、第2の溶剤と置換することによって、上記第1の有機重合体を凝固させ、乾燥させて、上記電極層の表面に上記第1の有機重合体からなるイオン透過性を有する第1の多孔質層を形成させる。

【0022】この方法においては、上記第1の溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の脂肪族低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等の脂肪族低級ジアルキルケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の鎖状低級脂肪酸アミド等が好ましく用いられ、第2の溶剤としては、水が好ましく用いられる。

【0023】このように、第2の溶剤として水を用いるときは、第1の有機重合体を上記有機溶剤に溶解させ、この溶液を電極層の表面に塗布した後、直ちに、水蒸気に接触させ、更に、直ちに、水中に浸漬することによって、速やかに上記有機溶剤を水中に抽出すると共に、水と置換し、上記有機重合体を凝固させることができる。

【0024】このようにして形成した第1の多孔質層の上に第2の多孔質有機重合体層を形成するには、前記湿式溶剤置換法によつてもよいが、別の方法によつてもよい。即ち、例えば、上記第2の有機重合体の粒子の水性又は油性の分散液をその樹脂粒子の成膜温度以下で第1の多孔質層の上に塗布し、乾燥させたり、また、上記第2の有機重合体の粒子を粉体のままで第1の多孔質層の電極層の表面に塗布し、加熱して、部分融着させる等の方法によって、電極層の上に第2の多孔質層を設けてよい。

【0025】特に、本発明に従って、上記第2の多孔質有機重合体層を低融点樹脂、例えば、90～140℃、好ましくは、95～120℃の範囲にあるポリエチレンやワックス等にて形成することによって、これら第2の多孔質層に内部短絡や外部短絡等による電池内部での温度上昇に際して、シャットダウン機能を有せしめることができ、電池の使用時の安全性を確保することができる。

【0026】本発明においては、これら多孔質層は、樹脂単体から形成されているか、又は電子伝導機能のない無機充填剤を含み、ピンホールがなく、更に、多孔質層が電極のエッジ部を被覆しているとき、従来の電池におけるセパレータ機能を兼ねることができる。

【0027】従って、本発明によれば、上記多孔質層が電池におけるセパレータ機能を兼ねることができるよう、多孔質層は、その孔径が、通常、0.01～5μm、好ましくは、0.01～0.8μmの範囲にあり、空孔率が、通常、30～70%、好ましくは、35～55%の

範囲にあり、通気度（ガーレ値）が、通常、100～2000秒、好ましくは、200～1000秒の範囲であり、また、厚みが、通常、1～100μm、好ましくは、10～70μmの範囲である。

【0028】本発明の第1の方法においては、前記有機重合体のうち、特に、ポリオレフィンが好ましく用いられるが、そのなかでも、場合によっては、強度にすぐれる多孔質層を形成し得る点から、超高分子量ポリエチレンが特に好ましく用いられる。ここに、超高分子量ポリエチレンとは、粘度法にて測定した分子量が100万以上のポリエチレンをいうものとする。

【0029】このように、第1の方法において、超高分子量ポリエチレンを用いるときは、これを溶解する第1の溶剤として、例えば、キシレン、デカリン、ノナン、デカン、流動パラフィン等が用いられ、第2の溶剤として、通常、メタノールが好ましく用いられる。特に、第1の溶剤としてデカリンが、第2の溶剤としてメタノールが好ましく用いられる。

【0030】更に、本発明によれば、多孔質有機重合体層の強度を向上させて、内部短絡を防止するために、多孔質有機重合体層に無機微粉末を配合することができる。このような無機微粉末としては、電池反応に有害な影響を与えないものであれば、特に、限定されるものではないが、しかし、それぞれの電極層に用いられる活物質、導電材、アルミナ、シリカ等の金属酸化物の微粉末が好ましい。このような無機微粉末の配合量は、用いる有機重合体100重量部に対して、200重量部以下であることが好ましい。無機微粉末の配合量が、用いる有機重合体100重量部に対して、200重量部を越えるときは、多孔質有機重合体層の強度が却って低下するからである。

【0031】上記のほか、多孔質有機重合体層には、必要に応じて、酸化防止剤や滑剤等を配合してもよい。

【0032】本発明によれば、連続した長尺の電極基材上に、電極活物質を含む電極を連続的に形成し、更に、その表面に多孔質有機重合体層を連続的に形成することができる。特に、本発明によれば、幅広の電極基材上に連続的に多孔質層を一体化でき、これを所望の幅に裁断し、捲回して、電池を組み立てることができる。

【0033】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば、イオン導電性の大幅な低下を引き起こさない多孔質有機重合体層を電極層の表面に形成することができ、しかも、このような多孔質有機重合体層によって、電極層の取扱いが容易となり、前述したような電極材料の捲回時に、活物質の電極基材からの脱離がなく、電池製作時ににおける内部短絡による不良品の発生を抑えて、歩留りを向上させることができる。また、多孔質層がセパレータを兼ねるときは、電池組立の生産性をも高めることができる。

【0034】更に、本発明の方法によって得られる電極材料は、好ましい態様によれば、強度にすぐれ、また、シャットダウン機能をも有することから、これを用いることによって、信頼性、安全性の高い電池を得ることができる。

【0035】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0036】実施例1

銅箔上にグラファイトを塗布して、負極層を形成した。酢酸セルロース樹脂（ダイセル（株）製、酢酸綿L-40（酢化度5.5%、平均重合度160））をジメチルホルムアミドに濃度が15重量%になるように溶解させて溶液を得た。この溶液を上記負極層の表面に厚み約40μmにて塗布した後、直ちに、室温にて超音波加湿器により発生させた水蒸気に上記塗布面を30秒から50秒間、接触させ、更に、直ちに、40～60℃の温水中に浸漬して、表面が白色で空孔率の高い多孔質層を形成させた。

【0037】次いで、このようにして酢酸セルロース樹脂からなる多孔質層を負極層上に形成した材料を熱風乾燥機にて80～100℃で加熱し、水分を除去し、乾燥させて、厚み約25μmの第1の多孔質層を得た。次いで、この第1の多孔質層の上に融点92℃のポリエチレンワックスをトルエンに分散させた油性分散液を塗布し、80℃で乾燥させて、第2の多孔質層を形成させた。

【0038】実施例2

銅箔上にグラファイトを塗布して、負極層を形成した。酢酸セルロース樹脂（ダイセル（株）製、酢酸綿L-50（酢化度5.5%、平均重合度170））をジメチルホルムアミドに濃度が15重量%になるように溶解させて溶液を得た。この溶液を上記負極層の表面に厚み約40μmにて塗布した後、直ちに、約3～6℃の低温にて超音波加湿器により発生させた水蒸気に上記塗布面を5～10分間、接触させ、更に、直ちに、40℃の温水にて水洗して、表面が白色で空孔率の高い多孔質層を形成させた。

【0039】次いで、このようにして酢酸セルロース樹脂からなる多孔質層を負極層上に形成した材料を熱風乾燥機にて80～100℃で加熱し、水分を除去し、乾燥させて、厚み約25μmの第1の多孔質層を得た。この後、この第1の多孔質層の上に融点92℃のポリエチレンをトルエンに分散させた油性分散液を塗布し、80℃で乾燥させて、第2の多孔質層を形成させた。

【0040】実施例3

銅箔上にグラファイトを塗布して、負極層を形成した。酢酸セルロース樹脂（ダイセル（株）製、酢酸綿L-10（酢化度4.3～4.5%、平均重合度100～12

0)をジメチルホルムアミドに濃度が15重量%になるように溶解させて溶液を得た。この溶液を上記負極層の表面に厚み約40μmにて塗布した後、直ちに、室温にて超音波加湿器により発生させた水蒸気に上記塗布面を30~50秒間、接触させ、更に、直ちに、40~60°Cの温水中にて浸漬して、表面が白色で空孔率の高い多孔質層を形成させた。

【0041】次いで、このようにして酢酸セルロース樹脂からなる多孔質層を負極層上に形成した材料を熱風乾燥機にて80~100°Cで加熱し、水分を除去し、乾燥させて、厚み約25μmの第1の多孔質層を得た。この後、この第1の多孔質層の上に融点92°Cのポリエチレンワックスをトルエンに分散させた油性分散液を塗布し、80°Cで乾燥させて、第2の多孔質層を形成させた。

#### 【0042】実施例4

銅箔上にグラファイトを塗布して、負極層を形成した。ポリビニルアセタール樹脂(積水化学工業(株)製エスレックKS-5、重合度2400)をジメチルホルムアミドに濃度が15重量%になるように溶解させて溶液を得た。この溶液を上記負極層の表面に厚み約40μmにて塗布した後、直ちに、室温にて超音波加湿器により発生させた水蒸気に上記塗布面を30~50秒間、接触させ、更に、直ちに、40~60°Cの温水中にて浸漬して、表面が白色で開口率の高い多孔質層を形成させた。

【0043】次いで、このようにしてポリビニルアセタール樹脂からなる多孔質層を負極層上に形成した材料を熱風乾燥機にて80~100°Cで加熱し、水分を除去し、乾燥させて、厚み約25μmの第1の多孔質層を得た。この後、この第1の多孔質層の上に融点92°Cのポリエチレンワックスをトルエンに分散させた油性分散液を塗布し、80°Cで乾燥させて、第2の多孔質層を形成させた。

【0044】上記実施例1~4で得たそれぞれの負極材料において、多孔質層は、負極層に密着して、セパレータを兼ねており、取扱いが容易である。従って、裁断するときや、また、シート状の正極と負極とを捲回機を用いて重ね合わせるに際して、活物質材料が負極層から脱離する事なく、従って、内部短絡が起ららず、歩留りよく、電池を組み立てることができる。

#### 【0045】実施例5

LiCO<sub>2</sub>をグラファイトとポリフッ化ビニリデンとジメチルホルムアミドと共に混合してペーストを得、これをアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥させて、正極層を形成した。別に、コード粉末をポリテトラフルオロエチレンと共にジメチルホルムアミドと混合してペーストを得、これを銅箔の両面に塗布し、乾燥させて、負極層を形成した。

【0046】超高分子量ポリエチレン(分子量200万)3重量部をデカリン97重量部に加え、攪拌下、1

40°Cに加熱し、溶解させて、溶液を得た。この溶液を上記正極層及び負極層のそれぞれの両面に厚み50μmにて塗布した後、デカリンをメタノールにて抽出置換し、この後、60°Cで乾燥し、メタノールを除去して、厚み2μmの超高分子量ポリエチレンからなる多孔質層を両面に有する正極材料及び負極材料を得た。

#### 【0047】実施例6

超高分子量ポリエチレン(分子量350万)4重量部とアルミナ(平均粒子径0.1μm)10重量部をデカリン86重量部に加え、攪拌下、140°Cに加熱して、超高分子量ポリエチレンを溶解させた。この超高分子量ポリエチレン溶液を用いた以外は、実施例5と同様にして、正極材料及び負極材料を得た。

#### 【0048】比較例1

実施例5において、正極層及び負極層に超高分子量ポリエチレンからなる多孔質層を被覆することなく、そのまま、正極材料及び負極材料とした。

#### 【0049】比較例2

実施例5において、超高分子量ポリエチレン溶液に代えて、低密度ポリエチレンの水性分散液(ポリエチレン粒子の平均粒子径2μm、固体分40重量%)70重量部とメタノール30重量部とを混合し、これを正極層及び負極層の表面に厚み50μmにて塗布した後、80°Cで乾燥して、低密度ポリエチレンからなる多孔質層を表面に有する正極材料及び負極材料を得た。

【0050】(電池の組立及び性能)セパレータとして厚み20μm、空孔率45%のポリエチレン製多孔質膜を用い、電解液として炭酸プロピレンとジオキソランに過塩素酸リチウムを溶解させたものを用いた。

【0051】実施例5と6、比較例1と2でそれぞれ得た正極材料及び負極材料を用いて、円筒型リチウム二次電池(形式18650)をそれぞれ1000個製作した。内部短絡試験として、電池製作後に充電を行ない、所定時間保存後、電圧を測定して、所定の電圧以下のときを内部短絡品とした。結果を表1に示す。

【0052】表1において、短絡不良率(%)=(内部短絡品/試験数)×100である。更に、内部短絡試験合格品を電池の内部抵抗を測定した。実施例5の正極材料及び負極材料を用いて製作した電池の内部抵抗を100とする相対値にて表1に示す。

#### 【0053】

#### 【表1】

	短絡不良率(%)	内部抵抗(相対値)
実施例5	0.2	100
6	0.1	101
比較例1	5.4	100
2	4.5	250

【0054】比較例1による電極材料を用いたリチウム

二次電池では、電極層を超高分子量ポリエチレンからなる多孔質層で被覆していないので、短絡不良率が高い。比較例2では、低密度ポリエチレンの水性分散液を用い

て、電極層の上に多孔質層を形成したので、短絡不良率は幾分改善されているものの、多孔質層のイオン導電性が劣るために、電池の内部抵抗が大きい。

THIS PAGE BLANK (USPTO)